

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

X  
3-9, 12

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-159555

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
C08F 2/10  
C08F 2/38  
C08F220/06  
C08F220/28  
C08F290/06  
// C04B103:32

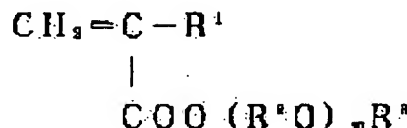
(21)Application number : 10-337336

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

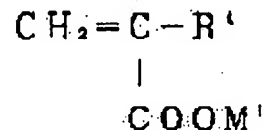
(22)Date of filing : 27.11.1998

(72)Inventor : HIRATA TAKESHI  
NAGARE KOICHIRO**(54) PRODUCTION OF CEMENT ADDITIVE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce an excellent, stably and industrially mass-producible polycarboxylic acid-based cement additive with good reproducibility by adding a chain transfer agent before and/or after adding a monomer component consisting essentially of (A) a polyalkylene glycol mono(meth)acrylic ester-based monomer and (B) an acrylic or a methacrylic acid-based monomer.



**SOLUTION:** A monomer A is represented by formula I [R<sup>1</sup> is H or methyl; R<sup>2</sup>O is a 2-18C oxyalkylene; R<sup>3</sup> is H or a hydrocarbon group; (m) is ≥1], e.g. hydroxyethyl (meth)acrylate. A monomer B is represented by formula II (R<sup>4</sup> is H or methyl; M<sup>1</sup> is H, a monovalent metal, a bivalent metal, ammonium or an organic amine), e.g. acrylic acid. Other monomers copolymerizable with the monomers A and B, e.g. an ester of a 1-20C aliphatic alcohol with (meth) acrylic acid may be contained in the monomer component. For example, mercaptoethanol is used as a chain transfer agent.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

28.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3330095

[Date of registration]

19.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

文献3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-159555  
(P2000-159555A)

(43) 公開日 平成12年6月13日 (2000.6.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト (参考)
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26	F 4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/10		C 0 8 F 2/10	E 4 J 0 2 7
2/38		2/38	4 J 1 0 0
220/06		220/06	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-337336	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成10年11月27日 (1998.11.27)	(72) 発明者	枚田 健 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	流 浩一郎 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74) 代理人	100073461 弁理士 松本 武彦
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 セメント添加剤の製造方法

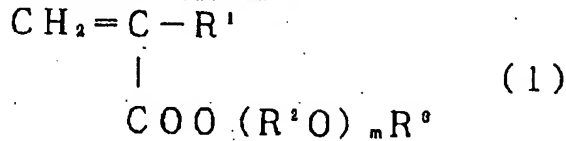
(57) 【要約】

【課題】 ポリカルボン酸系の優れたセメント添加剤を再現性よく、しかも、安定して工業的に量産できる、セメント添加剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系単量体および (メタ) アクリル酸系単量体を必須成分とするモノマー成分と連鎖移動剤とを同時に水を含む溶液に添加し、前記モノマー成分を重合させるセメント添加剤の製造方法であって、前記モノマー成分の添加前および/または添加後に、連鎖移動剤を添加することを特徴とする。

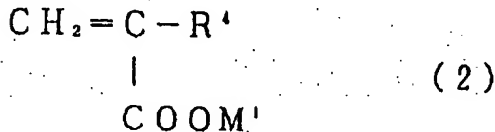
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)で示されるポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体および下記一般式(2)で示される(メタ)アクリル酸系単量体を必須成分とするモノマー成分と連鎖移動剤とを同時に水を含む溶液に添加し、前記モノマー成分を重\*



(但し、 $\text{R}^1$ は水素原子および/またはメチル基であり、 $\text{R}^2\text{O}$ は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上であり、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 $\text{R}^3$ は、水素原子および/または炭化水素基であり、 $m$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数を示し、1以上の数である。)

【化2】



(但し、 $\text{R}^4$ は水素原子および/またはメチル基であり、 $\text{M}^5$ は、水素原子、1価金属、2価金属、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれた少なくとも1種である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリカルボン酸系のセメント添加剤を再現性よく、安定して生産できる、セメント添加剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリカルボン酸系のセメント添加剤を工業的に安価に生産するためには、高濃度で製造することが重要であり、このため、モノマー成分を重合させる工程では、連鎖移動剤を用いて行われる。本発明者は、既に連鎖移動剤とモノマー成分とを予め混合しておくことが好ましいことを見い出すとともに、重合様式と得られるセメント添加剤の減水性能の関係を検討した結果、モノマー成分と連鎖移動剤を予め反応容器に仕込んでおき、重合開始剤を添加する方法(一括法)よりも、モノマー成分と連鎖移動剤を予め混合した溶液と重合開始剤とを、それぞれ、反応容器に滴下しながら重合する方法(滴下法)が優れていることを見出した(特開平8-86990号公報参照)。このように優れた減水性能を有するポリカルボン酸系のセメント添加剤は、モノマー成分と連鎖移動剤とを予め混合しておき、この混合液を、水を含む溶液に添加して重合させることにより得られてい

\* 合させるセメント添加剤の製造方法であって、前記モノマー成分の添加前および/または添加後に、連鎖移動剤を添加することを特徴とする、セメント添加剤の製造方法。

【化1】

る。

【0003】実験室レベルでは、前記原料混合液は少量で済むため、予め用意しておくことに何ら問題はないが、工業的に大量に生産する場合、原料混合液をタンク等の貯蔵設備に溜めておくことは、貯蔵設備の建造に莫大な費用を要するため、実施困難である。そこで、この費用の問題を避けるために、従来は、モノマー成分と連鎖移動剤とを配管内で混合して供給する方法、または、あまり好ましい方法ではないが、モノマー成分と連鎖移動剤とをおのおの別々に供給する方法が行われている。しかし、これらの方法で製造されたポリカルボン酸系のセメント添加剤は、物性が安定しないという別の問題があった。

【0004】

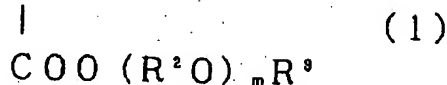
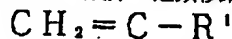
【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明が解決しようとする課題は、ポリカルボン酸系の優れたセメント添加剤を再現性よく、しかも、安定して工業的に量産できる、セメント添加剤の製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討し、確認実験を行った。その結果、従来の方法では、モノマー成分と連鎖移動剤との混合のタイミングがうまく取れないため、反応初期または反応終期に、連鎖移動剤を含まないモノマー成分が水を含む溶液に添加されて重合が生じ、反応途中でゲルが生じることが原因となって、セメント添加剤としての物性が安定しないことを見出した。そこで、モノマー成分だけの反応が起きることを防止するために、モノマー成分と重合開始剤が反応容器内で共存する時に、新鮮な連鎖移動剤を必ず存在させることを考えた。そして、工業的に多量のセメント添加剤を製造する場合の流量計の機差や安全性等を考慮して、モノマー成分よりも連鎖移動剤を長い時間かけて滴下することを考えた。特に、モノマー成分と連鎖移動剤を予め混合して添加する場合、所定量の連鎖移動剤の供給が先に終了し、添加終期にモノマー成分だけが反応容器に供給されることを防ぐために、連鎖移動剤の添加時間を予め長く設定しておくことを考えた。そして、このようにしておくこと、ゲルの発生

が防止されることを実験により確認して、本発明を完成した。

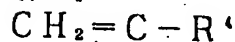
【0006】すなわち、本発明にかかるセメント添加剤の製造方法は、下記一般式(1)で示されるポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体および下記一般式(2)で示される(メタ)アクリル酸系単量体を必須成分とするモノマー成分と連鎖移動剤\*



【0008】(但し、 $\text{R}^1$ は水素原子および/またはメチル基であり、 $\text{R}^2\text{O}$ は炭素数2~1.8のオキシアルキレン基の1種または2種以上であり、2種以上の場合はブロック状に付加していてもランダム状に付加していてもよく、 $\text{R}^3$ は、水素原子および/または炭化水素基であり、 $m$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数を示し、1以上の数である。)

【0009】

【化4】



【0010】(但し、 $\text{R}^4$ は水素原子および/またはメチル基であり、 $\text{M}^5$ は、水素原子、1価金属、2価金属、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれた少なくとも1種である。)

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の製造方法で用いられるモノマー成分は、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体(以下、単量体Aということがある。)および(メタ)アクリル酸系単量体(以下、単量体Bということがある。)を必須成分とし、これらの単量体と共重合可能な他の単量体(以下、単量体Cということがある。)を含むものでもよい。

【0012】単量体Aは、上記一般式(1)で示される構造を有する単量体であり、その $\text{R}^1$ が炭化水素基の場合、その炭素数としては、1~30が好ましい。上記炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ラウリル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；フェニル基；アルキルフェニル基；

(アルキル)フェニル基で置換されたフェニル基；アルキルナフチル基；ナフチルアルキル基；(アルキル)フェニル基で置換されたナフチル基；アルケニル基等を挙げることができる。

【0013】単量体Aとしては、たとえば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メ

タ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、1-ブトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ブトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-メチル-1-プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-メチル-2-プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、シクロヘ

【0007】

【化3】

タ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、1-ブトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ブトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-メチル-1-プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-メチル-2-プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、シクロヘ

キシキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、1-オクトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-エチル-1-ヘキサノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、セチルアルコキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェニルメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メチルフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、p-エチルフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジメチルフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、p-tert-ブチルフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ドデシルフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェニルフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ナフキトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等を挙げることができ、これらは1種または2種以上使用される。

【0014】本発明の製造方法で得られたセメント添加剤は、セメントに吸着後、単量体Aが有するポリアルキレングリコール鎖の親水性と立体反発により強力なセメント分散性を発揮するものであると考えられる。その観点からは、ポリアルキレングリコール鎖には、親水性の高いオキシエチレン基を多く導入することが好ましく、単量体Aとしてメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートを用いるのが特に好ましい。オキシエチレン基の平均付加モル数は、1以上であり、1~300が好ましく、高い親水性と立体反発を得るためには、5~200であることがさらに好ましい。

【0015】単量体Bは、上記一般式(2)で示される構造を有する単量体であり、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、および、これらの1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩等を挙げることができ、これらは1種または2種以上使用される。単量体Cは、上記単量体Aおよび単量体Bと共重合可能な単量体であれば特に限定はなく、たとえば、炭素数1~20個の脂肪族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸、および、これらの1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸と、炭素数1~20個の脂肪族アルコール、炭素数2~4のグリコールまたはこれらのグリコールの付加モル数2~300の(アルコキシ)ポリアルキレングリコールとのモ

ノエステルまたはジエステル；(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；スチレン等の芳香族ビニル類；(メタ)アリルスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、および、これらの1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩等を挙げることができ、これらは1種または2種以上使用される。

【0016】モノマー成分中の単量体A、単量体Bおよび単量体Cの相互割合については、特に限定はない。単量体Aについては、たとえば、モノマー成分全体に対して、好ましくは5~98重量%、さらに好ましくは25~96重量%、最も好ましくは40~94重量%である。単量体Bについては、たとえば、モノマー成分全体に対して、好ましくは95~2重量%、さらに好ましくは75~4重量%、最も好ましくは60~6重量%である。単量体Cについては、たとえば、モノマー成分全体に対して、好ましくは0~50重量%、さらに好ましくは0~30重量%、最も好ましくは0~10重量%である。但し、単量体A、単量体Bおよび単量体Cの合計量は100重量%である。

【0017】モノマー成分は中和されたものでもよく、その中和率については、特に限定はないが、好ましくは0~20モル%、さらに好ましくは0.1~10モル%である。モノマー成分中の中和率が20モル%を超えると、減水性能が低下するおそれがある。本発明で用いられる連鎖移動剤としては、たとえば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチルおよび2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系化合物等を挙げることができ、これらは1種または2種以上使用される。

【0018】本発明の製造方法は、通常、重合開始剤を用いて行われる。本発明で用いられる重合開始剤としては、たとえば、アンモニアまたはアルカリ金属の過硫酸塩；過酸化水素；2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩等のアゾアミジン化合物等の水溶性の重合開始剤等を挙げることができ、これらは1種または2種以上使用される。上記重合開始剤とともに亜硫酸水素ナトリウム、モール塩、アスコルビン酸等の促進剤を併用してもよい。

【0019】本発明で用いられるモノマー成分、連鎖移動剤、重合開始剤は、いずれも、そのままの状態でもよいし、それぞれを、水、アルコール類、ケトン類、炭化水素類、エステル類等の溶媒に溶解させた溶液(モノマー成分含有溶液、連鎖移動剤含有溶液、重合開始剤含有溶液)として用いてもよく、水を溶媒とする水

溶液が好ましい。

【0020】モノマー成分含有溶液中のモノマー成分濃度については、特に限定はないが、好ましくは20～99重量%、さらに好ましくは30～90重量%、最も好ましくは55～85重量%である。連鎖移動剤含有溶液中の連鎖移動剤濃度については、特に限定はないが、好ましくは0.1～99重量%、さらに好ましくは1～60重量%、最も好ましくは5～30重量%である。重合開始剤含有溶液中の重合開始剤濃度については、特に限定はないが、好ましくは0.1～99重量%、さらに好ましくは1～30重量%、最も好ましくは5～20重量%である。

【0021】本発明の製造方法は、モノマー成分（またはモノマー成分含有溶液）と連鎖移動剤（または連鎖移動剤含有溶液）とを水を含む溶液に添加し、モノマー成分を重合させる方法である。この製造方法では、モノマー成分の添加前および/または添加後に、連鎖移動剤のみを添加するようにする。モノマー成分とともに重合開始剤を供給する場合は、これらと同時にまたは前に連鎖移動剤の添加を開始する。そして、モノマー成分とともに重合開始剤の供給を終了する場合は、これらと同時にまたは後に連鎖移動剤の添加を終了する。このように添加することによって、新鮮な連鎖移動剤の不存在下で、新鮮なモノマー成分と新鮮な重合開始剤とが反応容器中で共存することが避けられる。

【0022】モノマー成分と連鎖移動剤とを予め混合して反応容器に混合する場合は、モノマー成分またはモノマー成分含有溶液と、連鎖移動剤または連鎖移動剤含有溶液とを配管中等で混合した原料混合物を調製し、これを反応容器に添加する方法が好ましい。モノマー成分と連鎖移動剤との混合温度については、特に限定はないが、好ましくは50℃以下である。上記混合温度が50℃を超えると、連鎖移動剤によってモノマー成分の重合が生起することがある。

【0023】原料混合物を短時間かつ小さな力で簡単に調製するためには、モノマー成分またはモノマー成分含有溶液と、連鎖移動剤または連鎖移動剤含有溶液との間に、粘度差および密度差が小さいことが好ましい。そのためには、モノマー成分および連鎖移動剤を、それぞれ、同じ溶媒で希釈することにより、モノマー成分含有溶液および連鎖移動剤含有溶液が調製されていると良く、この場合、粘度差および密度差の両方を小さくすることができる。

【0024】配管中で均一混合させるためには、通常、モノマー成分含有溶液および連鎖移動剤含有溶液が用いられ、これらが共に水溶液であることが好ましい。より均一に混合して原料混合物を得るために、噴流接触器、塔式接触器等の管路混合器（ラインミキサー）や、小型の連続槽型混合器（クッションタンク）等を配管に配設しておくことよい。

【0025】原料混合物は、モノマー成分またはモノマー成分含有溶液、および、連鎖移動剤または連鎖移動剤含有溶液を混合して得られるが、それぞれの混合時の流量比率（モノマー成分またはモノマー成分含有溶液の流量〔g/分〕/連鎖移動剤または連鎖移動剤含有溶液の流量〔g/分〕）については、特に限定はなく、好ましくは500/1～1/1、さらに好ましくは100/1～2/1である。上記流量比率が500/1を超えると、少量の連鎖移動剤または連鎖移動剤含有溶液を、多量のモノマー成分またはモノマー成分含有溶液と混合することになり、均一混合することが困難になるおそれがある。他方、上記流量比率が1/1未満であると、モノマー成分またはモノマー成分含有溶液が、多量の連鎖移動剤または連鎖移動剤含有溶液により希釈され、その結果、重合濃度が低下し、経済的に不利になるおそれがある。

【0026】モノマー成分を水を含む溶液に添加する時間（モノマー成分添加時間）については、特に限定はなく、好ましくは0.1～100時間、さらに好ましくは1～10時間である。モノマー成分添加時間が0.1時間未満であると、減水性能が低下するおそれがある。他方、モノマー成分添加時間が100時間を超えると、生産性が低下し、経済的に不利になるおそれがある。

【0027】反応容器には、予め水を含む溶液を仕込んでおくことが好ましい。上記水を含む溶液は、水を必須成分として含み、適宜、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコールの他、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の有機溶媒を含むものでもよい。上記水を含む溶液は、あらかじめ、好ましくは30℃からその還流温度、さらに好ましくは40～95℃、最も好ましくは60～90℃に加熱しておくことが好ましく、重合反応はこの温度を維持して行うのがよい。水を含む溶液が30℃未満の温度であると、重合反応が生起しないおそれがある。他方、水を含む溶液が還流温度を超える温度であると、水等の蒸発が激しくなるおそれがある。

【0028】本発明の製造方法では、モノマー成分の添加前および/または添加後に、連鎖移動剤のみを添加する。なかでも、モノマー成分添加時間の10%以下に相当する時間添加することが好ましい。ここで、連鎖移動剤として上記連鎖移動剤含有溶液を用いてもよい。モノマー成分の添加前および/または添加後に、連鎖移動剤のみ添加する時間は、さらに好ましくはモノマー成分添加時間の5%以下に相当する時間であり、最も好ましくはモノマー成分添加時間の3%以下に相当する時間である。

【0029】本発明の製造方法では、重合開始剤の全部または一部を、予め反応容器に仕込んでおいてもよいし、反応容器に添加する前に予めモノマー成分と混合しておいてもよいし、モノマー成分とは別に反応容器に添



加しておいてもよい。重合前に重合開始剤の全部または一部を予め反応容器に仕込んでおくと、反応容器を予め加熱しておく時に、熱によって重合開始剤の一部が分解するおそれがある。また、反応容器に添加する前に予めモノマー成分と混合しておくと、不測の熱により反応容器に添加する前に配管中等でモノマー成分が爆発的に反応する危険性がある。このようなことから、重合開始剤はモノマー成分とは別に反応容器に添加するのが好ましい。

【0030】重合開始剤は、液体状、粉末状のいずれでもよい。これらをそのままの状態でもよく、予め希釈して重合開始剤含有溶液を調製して用いてもよい。粉末状の重合開始剤をそのまま用いると、反応系中で均一に溶解させるのに時間を要することがあるため、重合開始剤含有溶液を調製して用いることが好ましい。重合開始剤は、モノマー成分の添加終了後もさらに引き続いて添加するのが好ましく、モノマー成分が反応後に残存しなくなる。

【0031】重合開始剤の添加終了後、引き続き温度を維持または昇温して、反応を熟成させ、反応活性を低下させるのが好ましい。反応活性が残っていると、得られたセメント添加剤の経時安定性が低下する原因となる。このようにして得られたセメント添加剤は、他の公知のセメント混和剤と組み合わせて使用してもよい。公知のセメント混和剤としては、たとえば、従来のセメント添加剤（たとえば、リグニンスルホン酸塩およびその誘導体、オキシカルボン酸塩、ポリオール誘導体、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル誘導体、アルキルアリルスルホン酸塩のホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸のホルマリン縮合物、ポリカルボン酸系高分子化合物等）、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤および消泡剤等を挙げることができ、これらは1種または2種以上使用される。

【0032】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、実施例および比較例に記載の「部」は「重量部」を示し、「%」は「重量%」を示している。

—実施例1—

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、水1587部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル（エチレングリコールの繰返し単位数が25）1796部、メタクリル酸204部および水500部を混合したモノマー成分含有水溶液と、3-メルカプトプロピオン酸を13%含む連鎖移

動剤含有水溶液と、過硫酸アンモニウムを10%含む重合開始剤含有水溶液とを、それぞれ調製した。

【0033】図1に見るように、モノマー成分含有水溶液を供給するモノマー成分フィードライン1と、連鎖移動剤含有水溶液を供給する連鎖移動剤フィードライン2とは、反応容器4の前で合流するようにし、両水溶液の混合のために、スタティックミキサー3を配設した。したがって、モノマー成分含有水溶液および連鎖移動剤含有水溶液は、反応容器に入る前に、均一に混合されるようになっていく。重合開始剤含有水溶液を供給する重合開始剤フィードライン5は、モノマー成分フィードライン1および連鎖移動剤フィードライン2とは独立して、反応容器4に接続した。

【0034】連鎖移動剤含有水溶液は全量128部を合計248分間かけて反応容器に供給し、モノマー成分含有水溶液は全量2500部を240分間かけて供給し、重合開始剤含有水溶液は全量230部を300分間かけて供給した。この供給のタイミングとしては、まず、モノマー成分含有水溶液、連鎖移動剤含有水溶液、重合開始剤含有水溶液を同時に供給し始めた。それぞれの供給時間は、モノマー成分含有水溶液が240分間、連鎖移動剤含有水溶液が248分間、重合開始剤含有水溶液が300分間であり、それぞれを連続して供給した。したがって、モノマー成分含有水溶液および重合開始剤含有水溶液の混合液が供給されている240分間は、必ず、連鎖移動剤含有水溶液も供給されていることになる。また、この混合液の供給が終了して8分後に、連鎖移動剤含有水溶液の供給が終了するため、モノマー成分含有水溶液が、連鎖移動剤含有水溶液の供給が終了してから、反応容器に供給されることはない。重合開始剤含有水溶液は連鎖移動剤含有水溶液の添加終了後も52分間添加される。なお、上記各種水溶液の添加中、反応容器内を十分に攪拌し続けた。

【0035】重合開始剤含有水溶液の添加中は反応温度を80℃に保った。重合開始剤含有水溶液の添加終了からさらに1時間、80℃に保って、重合反応を完結させ、48%水酸化ナトリウム水溶液で中和して、重量平均分子量（GPCによるポリエチレングリコール換算）が20600のポリカルボン酸系重合体を含有した水溶液を得た。

【0036】この水溶液をセメント添加剤として、以下のコンクリート試験を行った。その結果、スランブフロー値の経時変化は、コンクリート製造直後が595mm、30分後が640mm、60分後が648mmであり、優れたセメント添加剤であることが確認された。上記セメント添加剤の製造を10回行い、それぞれで得られたセメント添加剤を用いてスランブフロー値の経時変化を測定したが、いずれの場合も上記と同様の結果が得られ、優れたセメント添加剤が安定して得られていることが確認された。

コンクリート試験

セメントとしてビーライトセメント（秩父小野田セメント社製）、細骨材として大井川水系産陸砂（比重2.62、FM2.71）、粗骨材として青梅産硬質砂岩砕岩（比重2.64、MS20mm）を用いた。

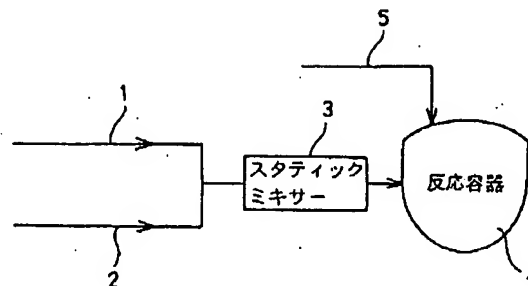
【0037】コンクリートの配合条件は、単位セメント量 $533\text{ kg/m}^3$ 、単位水量 $160\text{ kg/m}^3$ 、水/セメント比率は30%、細骨材率50%であり、セメント100重量部に対するセメント添加剤の添加量（固形分換算の重量部）は、0.23重量%であった。空気量は市販の消泡剤を用いて1~2%に調整した。上記条件下で、強制練りミキサーを用い、モルタルを90秒間で混練した後、引き続いて粗骨材を投入して、90秒間混練し、50リットルのコンクリートを製造し、そのスランプフロー値の経時変化（製造直後、30分後、60分後）を測定した。なお、スランプフロー値および空気量の測定は、すべてJIS A 1101、1128、6204に準拠して行った。

【0038】-比較例1-

実施例1で、連鎖移動剤含有水溶液128部とモノマー成分含有水溶液2500部とを、共に、240分間かけて反応容器に供給した。連鎖移動剤含有水溶液とモノマー成分含有水溶液の供給開始は同時である。重合開始剤含有水溶液は230部を300分間かけて供給した。その供給開始のタイミングは実施例1と同様であり、その他の反応操作も実施例1と同様にして、比較セメント添加剤(1)を得た。

\*

【図1】



\*【0039】上記重合を10回行い、それぞれバッチが異なる比較セメント添加剤(1)を用いてスランプフロー値の経時変化を測定したが、結果が大きくばらついた。また、重合途中でゲルが発生した場合もあった。比較例1の製造方法では、セメント添加剤の性能が安定せず、優れたセメント添加剤を再現性よく製造できるものではないことが確認された。

【0040】-比較例2-

実施例1で、モノマー成分含有水溶液と重合開始剤含有水溶液の供給を先ず同時に開始し、その30分後に、連鎖移動剤含有水溶液の供給を開始して、その後引き続き3つの水溶液を供給し終えた。上記重合では、ゲルが発生し、比較セメント添加剤を得ることはできなかった。

【0041】

【発明の効果】本発明にかかるセメント添加剤の製造方法によれば、ポリカルボン酸系の優れたセメント添加剤を再現性よく、しかも、安定して工業的に量産できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる製造方法の実施に使用する製造ラインを示す説明図。

【符号の説明】

- 1 モノマー成分フィードライン
- 2 連鎖移動剤フィードライン
- 3 スタティックミキサー
- 4 反応容器
- 5 重合開始剤フィードライン

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C08F 220/28

290/06

// C04B 103:32

識別記号

FI

C08F 220/28

290/06

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 4J011 AA05 HA08 NA25 NA26 NB04  
NC02  
4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 AJ02  
BA04 BA06 BA07 BA13 CB02  
CB03 CB06 CD00  
4J100 AB02R AB07R AC02R AC04R  
AJ02Q AK03Q AK08Q AK13Q  
AL03R AL04R AL05R AL08P  
AL08R AL09P AL36R AL46R  
AML5R AM21R AP01R BA03P  
BA03R BA04P BA05P BA06P  
BA07P BA08P BA08R BA09P  
BA56R BC43P BC49P CA05  
EA01 FA03 FA04 JA67

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-159555

(43)Date of publication of application : 13.06.2000

(51)Int.Cl.

C04B 24/26  
C08F 2/10  
C08F 2/38  
C08F220/06  
C08F220/28  
C08F290/06  
// C04B103:32

(21)Application number : 10-337336

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.1998

(72)Inventor : HIRATA TAKESHI  
NAGARE KOICHIRO

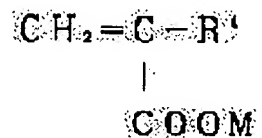
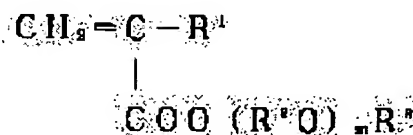
## (54) PRODUCTION OF CEMENT ADDITIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an excellent, stably and industrially mass-producible polycarboxylic acid-based cement additive with good reproducibility by adding a chain transfer agent before and/or after adding a monomer component consisting essentially of (A) a polyalkylene glycol mono(meth)acrylic ester-based monomer and (B) an acrylic or a methacrylic acid-based monomer.

SOLUTION: A monomer A is represented by formula I [R1 is H or methyl; R2O is a 2-18C oxyalkylene; R3 is H or a hydrocarbon group; (m) is ≥1], e.g. hydroxyethyl (meth)acrylate. A monomer B is represented by formula II (R4 is H or methyl; M1 is H, a monovalent metal, a bivalent metal, ammonium or an organic amine), e.g.

acrylic acid. Other monomers copolymerizable with the monomers A and B, e.g. an ester of a 1-20C aliphatic alcohol with (meth) acrylic acid may be contained in the monomer component. For example, mercaptoethanol is used as a chain transfer agent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3330095

[Date of registration] 19.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of a cement additive that repeatability is good, it is stabilized and the cement additive of a polycarboxylic-acid system can be produced.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to produce the cement additive of a polycarboxylic-acid system cheaply industrially, manufacturing by high concentration is important and, for this reason, it is carried out at the process to which the polymerization of the monomer component is carried out using a chain transfer agent. If the chain transfer agent and the monomer component are already mixed beforehand, while finding out a desirable thing, this invention person The result which considered the relation of the decrease aqueous ability of a polymerization format and the cement additive obtained, Rather than the method (the bundling-up method) of teaching the monomer component and the chain transfer agent beforehand to the reaction container, and adding a polymerization initiator While the solution and polymerization initiator which mixed the chain transfer agent with the monomer component beforehand were dropped at the reaction container, respectively, it found out that the method (dropping test) of carrying out a polymerization was excellent (refer to JP,8-86990,A). Thus, the cement additive of the polycarboxylic-acid system which has the outstanding decrease aqueous ability mixes the monomer component and the chain transfer agent beforehand, and is obtained by adding and carrying out the polymerization of this mixed liquor to the solution containing water.

[0003] Since the aforementioned raw material mixed liquor is little and it ends with laboratory level, although it is satisfactory for preparing beforehand in any way, when producing in large quantities industrially, it is difficult to carry out to accumulate raw material mixed liquor in storage facilities, such as a tank, in order for construction of a storage facility to take immense costs. Then, although it is not the method of mixing and supplying a monomer component and a chain transfer agent within piping, or a not much desirable method conventionally in order to avoid the problem of these costs, the method of supplying a monomer component and a chain transfer agent separately respectively is performed. However, the cement additive of the polycarboxylic-acid system manufactured by these methods had another problem that physical properties were not stabilized.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the technical problem which this invention tends to solve is offering the manufacture method of the cement additive which repeatability's is good, is moreover stabilized and can mass-produce industrially the cement additive which was excellent in the polycarboxylic-acid system.

[0005]

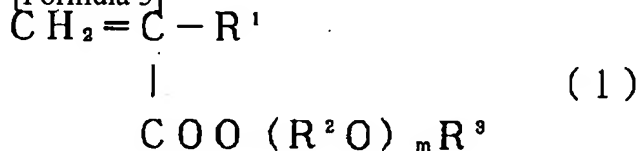
[Means for Solving the Problem] this invention person inquired wholeheartedly, in order to solve the above-mentioned technical problem, and he conducted the check experiment. Consequently, since timing of mixture with a monomer component and a chain transfer agent was not able to be well taken

by the conventional method, it found out that it is added by the solution with which the monomer component which does not contain a chain transfer agent at the telophase of the early stages of a reaction or a reaction contains water, a polymerization occurred, it became a cause that gel arises in the middle of a reaction, and the physical properties as a cement additive were not stabilized. Then, in order to prevent that the reaction of only a monomer component occurs, when a monomer component and a polymerization initiator lived together within a reaction container, it considered making a fresh chain transfer agent surely exist. And in consideration of \*\*\*\*, safety, etc. of a flowmeter in the case of manufacturing a lot of cement additives industrially, the long thing which it time-applies and is dropped was considered for the chain transfer agent rather than the monomer component. When mixing a chain transfer agent with a monomer component beforehand and adding especially, in order to prevent completing supply of the chain transfer agent of the specified quantity previously, and supplying only a monomer component to a reaction container at the telophase of addition, it considered setting up the addition time of a chain transfer agent for a long time beforehand. And when done in this way, it checked by experiment that generating of gel was prevented, and this invention was completed.

[0006] Namely, the manufacture method of the cement additive concerning this invention The monomer component which uses as an indispensable component the acrylic-acid system monomer shown by the polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic-ester system monomer shown by the following general formula (1) and the following general formula (2) (meta), and a chain transfer agent are added in the solution which contains water simultaneously. It is the manufacture method of the cement additive to which the polymerization of the aforementioned monomer component is carried out, and is characterized by adding a chain transfer agent before addition of the aforementioned monomer component, and/or after addition.

[0007]

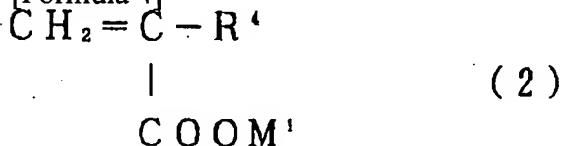
[Formula 3]



[0008] (However, in the case of two or more sorts, even if it has added in the shape of a block, it may add in the shape of random, R3 is a hydrogen atom and/or a hydrocarbon group, R1 is a hydrogen atom and/or a methyl group, and R2O is one sort of the oxy-alkylene machine of carbon numbers 2-18, or two sorts or more, and it is [ m shows the number of average addition mols of an oxy-alkylene machine, and ] one or more numbers.)

[0009]

[Formula 4]



[0010] (However, R4 is a hydrogen atom and/or a methyl group, and M1 is at least one sort chosen from a hydrogen atom, univalent metal, divalent metal, the ammonium, and the organic amine machine.)

[0011]

[Embodiments of the Invention] The monomer component used by the manufacture method of this invention may use a polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic-ester system monomer (it may be hereafter called Monomer A) and (meta) an acrylic-acid system monomer (it may be hereafter called Monomer B) as an indispensable component, and may contain these monomers and other monomers (it may be hereafter called Monomer C) which can be copolymerized.

[0012] Monomer A is a monomer which has the structure shown by the above-mentioned general formula (1), and when the R3 is a hydrocarbon group, as the carbon number, 1-30 are desirable. as the

above-mentioned hydrocarbon group -- alkyl group; phenyl group; alkylphenyl machines, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, an octyl machine, a lauryl machine, and a cyclohexyl machine, -- the naphthyl-group; alkenyl machine replaced by the phenyl group; alkyl naphthyl-group; naphthyl alkyl group; (alkyl) phenyl group replaced by; (alkyl) phenyl group can be mentioned

[0013] As a monomer A, for example Hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxypropyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, polybutylene glycol monochrome (meta) acrylate, Polyethylene-glycol polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Polyethylene-glycol polybutylene glycol monochrome (meta) acrylate, Polypropylene-glycol polybutylene glycol monochrome (meta) acrylate, Polyethylene-glycol polypropylene-glycol polybutylene GURIKORUMONO (meta) acrylate, Methoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, methoxy polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Methoxy polybutylene glycol monochrome (meta) acrylate, methoxy polyethylene-glycol polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Methoxy polyethylene-glycol polybutylene GURIKORUMONO (meta) acrylate, Methoxy polypropylene-glycol polybutylene GURIKORUMONO (meta) acrylate, Methoxy polyethylene-glycol polypropylene-glycol PORIBUCHIRENGURIKORUMONO (meta) acrylate, Ethoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, ethoxy polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Ethoxy polybutylene glycol monochrome (meta) acrylate, ethoxy polyethylene-glycol polypropylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Ethoxy polyethylene-glycol polybutylene GURIKORUMONO (meta) acrylate, Ethoxy polypropylene-glycol polybutylene GURIKORUMONO (meta) acrylate, Ethoxy polyethylene-glycol polypropylene-glycol PORIBUCHIRENGURIKORUMONO (meta) acrylate, 1-propoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 2-propoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 1-butoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 2-butoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 2-methyl-1-propoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 2-methyl-2-propoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Cyclohexoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 1-octoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, 2-ethyl-1-hexanox polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Nonyl alkoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Lauryl alkoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Cetyl alkoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Stearyl alkoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Phenoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, phenyl methoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Methylphenoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, p-ethyl phenoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Dimethyl phenoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, p-t-butyl phenoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Nonyl phenoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, Dodecyl phenoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, phenyl phenoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, NAFUKITOSHI polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, etc. -- it can mention -- these -- one sort -- or two or more sorts are used

[0014] It is thought that the cement additive obtained by the manufacture method of this invention is what demonstrates powerful cement dispersibility by the hydrophilic property of the polyalkylene glycol chain which Monomer A has after sticking to cement, and the steric repulsion. It is desirable to introduce many hydrophilic high oxyethylene machines into a polyalkylene glycol chain from the viewpoint, and it is desirable especially to use methoxy polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate as a monomer A. It is one or more, as for the number of average addition mols of an oxyethylene machine, 1-300 are desirable, and in order to obtain a high hydrophilic property and a high steric repulsion, it is still more desirable that it is 5-200.

[0015] the monomer which has the structure by which Monomer B is shown by the above-mentioned general formula (2) -- it is -- for example, an acrylic acid, methacrylic acids and these univalent metal salts, a divalent metal salt, an ammonium salt, an organic amine salt, etc. -- it can mention -- these -- one sort -- or two or more sorts are used If Monomers C are the above-mentioned monomer A, and Monomer B and the monomer which can be copolymerized, especially limitation will not have them. for



example Ester of the fatty alcohol of 1-20 carbon numbers, and an acrylic acid (meta); A maleic acid, Unsaturation dicarboxylic acids, such as a fumaric acid and a citraconic acid, and these univalent metal salts, a divalent metal salt, an ammonium salt, and an organic amine salt; Unsaturation dicarboxylic acids, such as a maleic acid, a fumaric acid, and a citraconic acid, The monoester or diester with 2-300 addition mols of the fatty alcohol of 1-20 carbon numbers, the glycols of carbon numbers 2-4, or these glycols with a polyalkylene (alkoxy) glycol; (meta) An acrylamide, Unsaturation amides, such as acrylic alkylamide; Vinyl acetate, (Meta) vinyl-esters [ such as a propionic-acid vinyl, ]; -- aromatic vinyls [ such as styrene ]; (meta) -- an allyl-compound sulfonic acid -- Sulfoethyl (meta) acrylate, an isobutane sulfonic-acid (meta) acrylamide, unsaturation sulfonic acids and these univalent metal salts, a divalent metal salt, an ammonium salt, organic amine salts, etc., such as a styrene sulfonic acid, -- it can mention -- these -- one sort -- or two or more sorts are used

[0016] There is especially no limitation about the mutual rate of the monomer A in a monomer component, Monomer B, and Monomer C. It is 40 - 94 % of the weight most preferably 25 to 96% of the weight still more preferably five to 98% of the weight preferably [ as opposed to / for example, / the whole monomer component ] about Monomer A. It is 60 - 6 % of the weight most preferably 75 to 4% of the weight still more preferably 95 to 2% of the weight preferably [ as opposed to / for example, / the whole monomer component ] about Monomer B. It is 0 - 10 % of the weight most preferably zero to 30% of the weight still more preferably zero to 50% of the weight preferably [ as opposed to / for example, / the whole monomer component ] about Monomer C. However, the total quantity of Monomer A, Monomer B, and Monomer C is 100 % of the weight.

[0017] Although the monomer component could be neutralized and there is especially no limitation about the neutralization index, it is 0.1-10-mol % preferably [ it is desirable and ] to 0-20-mol % and a pan. When the neutralization index in a monomer component exceeds 20-mol %, there is a possibility that decrease aquosity ability may fall. as the chain transfer agent used by this invention -- thiol system compounds, such as a mercaptoethanol, the thioglycerol, a thioglycolic acid, 2-mercaptopropionic acid, 3-mercaptopropionic acid, a thiomalic acid, a thioglycolic-acid octyl, 3-mercaptopropionic acid octyl, and 2-mercapto ethane sulfonic acid, etc. -- it can mention -- these -- one sort -- or two or more sorts are used

[0018] The manufacture method of this invention is usually performed using a polymerization initiator. as the polymerization initiator used by this invention -- a polymerization initiator with azo amidine compounds water-soluble for example, such as persulfate; hydrogen-peroxide; 2 of ammonia or alkali metal, and 2'-azobis (2-amidinopropane) 2 hydrochloride, etc. -- it can mention -- these -- one sort -- or two or more sorts are used You may use together accelerators, such as a sodium hydrogensulfite, a mall salt, and an ascorbic acid, with the above-mentioned polymerization initiator.

[0019] Each of monomer components used by this invention, chain transfer agents, and polymerization initiators has the desirable solution which may use in the state as it is, may use each as a solution (a monomer component content solution, a chain transfer agent content solution, polymerization initiator content solution) dissolved in solvents, such as water, alcohols, ketones, hydrocarbons, and ester, and uses water as a solvent.

[0020] It is 55 - 85 % of the weight most preferably 30 to 90% of the weight still more preferably 20 to 99% of the weight preferably [ although there is especially no limitation ] about the monomer constituent concentration in a monomer component content solution. It is 5 - 30 % of the weight most preferably one to 60% of the weight still more preferably 0.1 to 99% of the weight preferably [ although there is especially no limitation ] about the chain transfer agent concentration in a chain transfer agent content solution. It is 5 - 20 % of the weight most preferably one to 30% of the weight still more preferably 0.1 to 99% of the weight preferably [ although there is especially no limitation ] about the polymerization initiator concentration in a polymerization initiator content solution.

[0021] The manufacture method of this invention is the method of adding a monomer component (or monomer component content solution) and a chain transfer agent (or chain transfer agent content solution) in the solution containing water, and carrying out the polymerization of the monomer component. By this manufacture method, only a chain transfer agent is added before addition of a

monomer component, and/or after addition. When supplying a polymerization initiator with a monomer component, addition of a chain transfer agent is started to simultaneous with these, or a front. And when ending supply of a polymerization initiator with a monomer component, addition of a chain transfer agent is ended to simultaneous with these, or the back. Thus, by adding, it is avoided under un-existing [ of a fresh chain transfer agent ] that a fresh monomer component and a fresh polymerization initiator live together in a reaction container.

[0022] When mixing a monomer component and a chain transfer agent beforehand and mixing in a reaction container, the method of preparing the raw material mixture which mixed the monomer component or the monomer component content solution, and a chain transfer agent or a chain transfer agent content solution by the piping middle class, and adding this in a reaction container is desirable. Although there is especially no limitation about the mixed temperature of a monomer component and a chain transfer agent, it is 50 degrees C or less preferably. When the above-mentioned mixed temperature exceeds 50 degrees C, the polymerization of a monomer component may occur by the chain transfer agent.

[0023] in order to prepare raw material mixture simply by the short time and the small force, a viscosity difference and a density difference are small between a monomer component or a monomer component content solution, and a chain transfer agent or a chain transfer agent content solution -- it is desirable For that purpose, by diluting a monomer component and a chain transfer agent with the same solvent, respectively, it is good to prepare the monomer component content solution and the chain transfer agent content solution, and both a viscosity difference and a density difference can be made small in this case.

[0024] In order to carry out uniform mixture in piping, usually, a monomer component content solution and a chain transfer agent content solution are used, and it is desirable that these [ both ] are solution. in order to mix to homogeneity more and to obtain raw material mixture -- a jet contactor and a column -- it is good to arrange duct mixers (line mixer), such as a type contactor, a small continuation tub type mixer (cushion tank), etc. in piping

[0025] although raw material mixture mixes a monomer component or a monomer component content solution and a chain transfer agent, or a chain transfer agent content solution and it is obtained -- the rate of flow rate at the time of each mixture (flow rate of [a part for flow rate g/], the chain transfer agent of a monomer component or a monomer component content solution, or a chain transfer agent content solution [a part for g/]) -- especially -- limitation -- there is nothing -- desirable --  $500 / 1 - 1/1$  -- it is  $100 / 1$  - When the above-mentioned rate of flow rate exceeds  $500/1$ , a little chain transfer agent or a little chain transfer agent content solution will be mixed with a lot of monomer components or monomer component content solutions, and there is a possibility that it may become difficult to carry out uniform mixture. On the other hand, a monomer component or a monomer component content solution is diluted with a lot of chain transfer agents or chain transfer agent content solutions as the above-mentioned rate of flow rate is less than  $1/1$ , consequently polymerization concentration falls, and there is a possibility of becoming disadvantageous economically.

[0026] There is especially no limitation about time (monomer component addition time) to add a monomer component in the solution containing water, and it is 1 - 10 hours still more preferably preferably for 0.1 to 100 hours. There is a possibility that decrease aqueous ability may fall that monomer component addition time is less than 0.1 hours. On the other hand, when monomer component addition time exceeds 100 hours, productivity falls and there is a possibility of becoming disadvantageous economically.

[0027] It is desirable to teach the solution which contains water beforehand to a reaction container. The solution containing the above-mentioned water may contain organic solvents, such as an acetone besides alcohol, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol, a tetrahydrofuran, and an acetonitrile, suitably including water as an indispensable component. As for the solution containing the above-mentioned water, it is preferably desirable beforehand the reflux temperature from 30 degrees C and to heat 40-95 degrees C at 60-90 degrees C most preferably still more preferably, and, as for polymerization reaction, it is good to carry out by maintaining this temperature. There is a possibility that polymerization reaction may not occur that the solution containing water is less than 30 degrees C

in temperature. On the other hand, there is a possibility that the solution containing water exceeds reflux temperature and that evaporation of water etc. may become it intense that it is temperature.

[0028] By the manufacture method of this invention, only a chain transfer agent is added before addition of a monomer component, and/or after addition. Especially, the thing equivalent to 10% or less of monomer component addition time to do for time addition is desirable. Here, you may use the above-mentioned chain transfer agent content solution as a chain transfer agent. Time to add only a chain transfer agent before addition of a monomer component and/or after addition is time to be still more preferably equivalent to 5% or less of monomer component addition time, and is time to be most preferably equivalent to 3% or less of monomer component addition time.

[0029] By the manufacture method of this invention, it may teach beforehand a reaction container, before adding in a reaction container, it may mix with a monomer component beforehand, and a monomer component may add independently all or a part of polymerization initiators in a reaction container. If all or a part of polymerization initiators are beforehand taught to the reaction container before the polymerization, when heating the reaction container beforehand, there is a possibility that a part of polymerization initiator may decompose with heat. Moreover, before adding in a reaction container, when it mixes with the monomer component beforehand, before adding in a reaction container with unexpected heat, the danger that a monomer component will react explosively by the piping middle class is. Since it is such, as for a polymerization initiator, it is desirable to add in a reaction container apart from a monomer component.

[0030] A liquid and powdered any are sufficient as a polymerization initiator. These may be used in the state as it is, it may dilute beforehand, and a polymerization initiator content solution may be prepared and used. Since making it dissolve uniformly in the system of reaction may take time when a powdered polymerization initiator is used as it is, it is desirable to prepare and use a polymerization initiator content solution. As for a polymerization initiator, it is desirable to add after the addition end of a monomer component further succeedingly, and it stops remaining, after a monomer component's reacting.

[0031] It is desirable succeedingly after the addition end of a polymerization initiator maintenance or that carry out a temperature up, ripen a reaction and temperature reduces reaction activity. If reaction activity remains, it will become the cause that the stability of the obtained cement additive with the passage of time falls. Thus, you may use the obtained cement additive combining other well-known cement admixture. The conventional cement additive as well-known cement admixture for example for example, a ligninsulfonic-acid salt and its derivative, and a hydroxy-acid salt -- A polyol derivative, a polyoxyethylene-alkyl-aryl-ether derivative, The formalin condensate of alkylaryl sulfonates, the formalin condensate of a melamine sulfonic acid, an air entraining agent and cement wetting agents, such as a polycarboxylic-acid system high molecular compound, an inflating agent, a waterproofing agent, a retarder, an accelerating agent, the water-soluble-polymer matter, a thickener, a flocculant, a drying shrinkage reduction agent, an on-the-strength improver, a hardening accelerator, a defoaming agent, etc. -- it can mention -- these -- one sort -- or two or more sorts are used

[0032]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by these although an example and the example of comparison explain this invention to a detail further. In addition, the "section" given in an example and the example of comparison shows the "weight section", and "%" shows "weight %."

- The water 1587 section was taught to the glass reaction container equipped with an example 1-thermometer, the agitator, the dropping funnel, the nitrogen introduction pipe, and the reflux condenser, the nitrogen purge of the inside of a reaction container was carried out to the bottom of stirring, and it heated at 80 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind. Next, the monomer component content solution which mixed the methoxy polyethylene-glycol monochrome methacrylic-ester (the repeat number of unit of ethylene glycol is 25) 1796 section, the methacrylic-acid 204 section, and the water, 500 section, the chain transfer agent content solution which contains 3-mercaptopropionic acid 13%, and the polymerization initiator content solution which contains an ammonium persulfate 10% were prepared, respectively.

[0033] It is made for the monomer component feed lines 1 which supply monomer component content solution, and the chain transfer agent feed lines 2 which supply chain transfer agent content solution to join in front of the reaction container 4, and they arranged the static mixer 3 for mixture of both solution so that it might see to drawing 1. Therefore, monomer component content solution and chain transfer agent content solution are uniformly mixed, before going into a reaction container. The polymerization initiator feed lines 5 which supply polymerization initiator content solution were connected independently to the reaction container 4 in the monomer component feed lines 1 and the chain transfer agent feed lines 2.

[0034] Chain transfer agent content solution supplied the reaction container, having applied [ whole-quantity 128 ] it for a total of 248 minutes, monomer component content solution supplied, having applied [ whole-quantity 2500 ] it for 240 minutes, and polymerization initiator content solution supplied, having applied [ whole-quantity 230 ] it for 300 minutes. It was begun first simultaneously to supply monomer component content solution, chain transfer agent content solution, and polymerization initiator content solution as timing of this supply. For 240 minutes and for chain transfer agent content solution, for 248 minutes and polymerization initiator content solution are [ monomer component content solution ] for 300 minutes, and each supply time supplied each continuously. Therefore, while [ 240 minutes ] the mixed liquor of monomer component content solution and polymerization initiator content solution is supplied, chain transfer agent content solution will also surely be supplied. Moreover, since supply of chain transfer agent content solution is completed 8 minutes after supply of this mixed liquor is completed, monomer component content solution is not supplied to a reaction container, after supply of chain transfer agent content solution is completed. As for polymerization initiator content solution, after the addition end of chain transfer agent content solution is added for 52 minutes. In addition, stirring under addition of the various above-mentioned solution and the inside of a reaction container was fully continued.

[0035] Reaction temperature was kept at 80 degrees C during addition of polymerization initiator content solution. It kept at 80 degrees C from the addition end of polymerization initiator content solution for further 1 hour, polymerization reaction was completed, it neutralized in sodium-hydroxide solution 48%, and the solution in which weight average molecular weight (polyethylene-glycol conversion by GPC) contained the polycarboxylic-acid system polymer of 20600 was obtained.

[0036] The following concrete examinations were performed by using this solution as a cement additive. Consequently, it was checked that aging of a slump flow value is the cement additive with which the 640mm and 60-minute back is 648mm and with which immediately after concrete manufacture was excellent in the 595mm and 30-minute back. The above-mentioned cement additive was manufactured 10 times, and although aging of a slump flow value was measured using the cement additive obtained by each, the result same in any case as the above being obtained, and the outstanding cement additive being stabilized, and being obtained was checked.

As concrete examination cement, the fluvial sand of Oh-i River system (specific gravity 2.62, FM2.71) was used as belite cement (Chichibu Onoda Cement cement company make) and a fine aggregate, and hard sandstone \*\*\*\* from Ome (specific gravity 2.64, MS20mm) was used as a coarse aggregate.

[0037] proportioning conditions -- the amount of unit cement of 533 kg/m<sup>3</sup>, and a unit -- amount of water -- 160 kg/m<sup>3</sup>, and the water / cement ratio were 30% and 50% of fine total aggregate ratios, and the addition (weight section of solid-content conversion) of the cement additive to the cement 100 weight section was 0.23 % of the weight The air content was adjusted to 1 - 2% using the commercial defoaming agent. Under the above-mentioned conditions, after kneading mortar in 90 seconds using a pan mixer, the coarse aggregate was supplied succeedingly, it kneaded for 90 seconds, 50l. concrete was manufactured, and aging (immediately after manufacture, after 30 minutes and 60 minutes) of the slump flow value was measured. In addition, all measurement of a slump flow value and an air content is JIS. A It carried out based on 1101, 1128, and 6204.

[0038] - In the example of comparison 1-example 1, the reaction container was both supplied, having applied [ the chain transfer agent content solution 128 section and / monomer component content solution 2500 ] them for 240 minutes. The supply start of chain transfer agent content solution and

monomer component content solution is simultaneous. Polymerization initiator content solution supplied having applied [ 230 ] them for 300 minutes. The timing of the supply start is the same as that of an example 1, and obtained the comparison cement additive (1) like [ other reaction operations ] the example 1.

[0039] The above-mentioned polymerization was performed 10 times, and although aging of a slump flow value was measured using the comparison cement additive (1) with which batches differ, respectively, the result varied greatly. Moreover, when gel occurred in the middle of a polymerization, it was. By the manufacture method of the example 1 of comparison, the performance of a cement additive was not stabilized but it was checked that it is not what can manufacture the outstanding cement additive with sufficient repeatability.

[0040] - Supply of monomer component content solution and polymerization initiator content solution having been started simultaneously first, and starting supply of chain transfer agent content solution, and supplying three solution after the 30 minutes, in the example of comparison 2-example 1, was finished succeedingly after that. In the above-mentioned polymerization, gel occurred and a comparison cement additive was not able to be obtained.

[0041]

[Effect of the Invention] According to the manufacture method of the cement additive concerning this invention, repeatability is good, moreover, it is stabilized and the cement additive which was excellent in the polycarboxylic-acid system can be mass-produced industrially.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

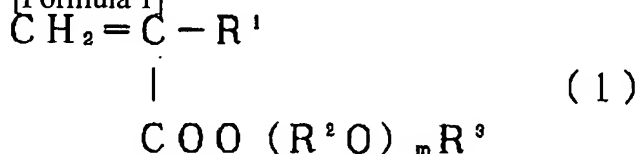
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

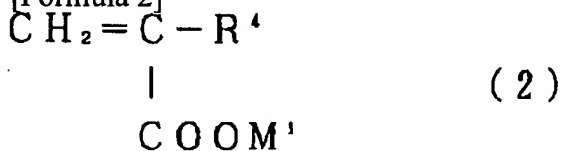
[Claim 1] The manufacture method of the cement additive which adds the monomer component which uses as an indispensable component the acrylic-acid system monomer shown by the polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic-ester system monomer shown by the following general formula (1), and the following general formula (2) (meta), and a chain transfer agent in the solution which contains water simultaneously, is the manufacture method of the cement additive to which the polymerization of the aforementioned monomer component is carried out, and is characterized by to add a chain transfer agent before addition of the aforementioned monomer component

[Formula 1]



(However, in the case of two or more sorts, even if it has added in the shape of a block, it may add in the shape of random, R<sup>3</sup> is a hydrogen atom and/or a hydrocarbon group, R<sup>1</sup> is a hydrogen atom and/or a methyl group, and R<sup>2</sup>O is one sort of the oxy-alkylene machine of carbon numbers 2-18, or two sorts or more, and it is [ m shows the number of average addition mols of an oxy-alkylene machine, and ] one or more numbers.)

[Formula 2]



(However, R<sup>4</sup> is a hydrogen atom and/or a methyl group, and M<sup>1</sup> is at least one sort chosen from a hydrogen atom, univalent metal, divalent metal, the ammonium, and the organic amine machine.)

[Translation done.]